

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-23630

(P2001-23630A)

(43)公開日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/10		C 0 1 B 31/10	5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平11-190657	(71)出願人	000228338 日本カーボン株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
(22)出願日	平成11年7月5日(1999.7.5)	(72)発明者	平田卓一 神奈川県横浜市南区六ツ川3-114-5
		(72)発明者	河井隆伸 東京都世田谷区下馬3-39-7
		(72)発明者	片岡慈子 神奈川県横浜市旭区白根2-43-6
		Fターム(参考)	4C046 H403 H800 HC03 HC09 HC12 5H003 A402 BA01 BA02 BA07 B801 B802 B001 B002 B004 5H014 A402 B800 B801 B803 B811 E3D8 HH00 HH01 HH08

(54)【発明の名称】 リチウム電池負極用炭素材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 リチウムイオン2次電池用負極材に用いる活性炭において、吸着力を低下させ、吸脱着速度を速めて、高容量を有しかつ放電ロスも少ない、リチウムイオン2次電池用負極材を提供する。

【解決手段】 灰分含有量が1%以下で、平均粒子径が50μm以下のフェノール樹脂、フuran樹脂等の熱硬化性樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で600℃以上で焼成し、600℃以上の水蒸気雰囲気中で窒素ガス吸着における吸着等温線と脱着等温線が同一になるように賦活して得た活性炭を揮発性の酸で処理した後、水で洗浄し加温し真空乾燥するリチウム2次電池用負極材用炭素材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 灰分含有量が1%以下で、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下のフェノール樹脂、フuran樹脂等の熱硬化性樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 600°C 以上で焼成し、 600°C 以上の水蒸気雰囲気中で窒素ガス吸着における吸着等温線と脱着等温線が同一になるように賦活して得た活性炭を揮発性の酸で処理した後、水で洗浄し、加温し、真空乾燥するリチウム電池負極材用炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム2次電池負極用炭素材料の製造方法に関し、より詳しくは、フェノール樹脂やフuran樹脂等の熱硬化性樹脂を賦活してリチウム2次電池用負極材を製造する方法において、樹脂の粒子径や灰分含有量、焼成条件、賦活条件等を特定、調節することにより吸着速度が速く、高容量で不可逆容量の非常に小さい活性炭からなる材料を得ることが可能なリチウム2次電池負極用材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりリチウム2次電池用負極材料として各種の炭素材料、黒鉛材料が使用されている。これらの材料は、結晶化の進んでいないガラス状カーボンから結晶化の進んでいるグラファイトまで幅広く使用されている。

【0003】 これらの炭素材料、黒鉛材料の一つとして高容量のリチウムイオンを保持出来る比表面積の広い活性炭の利用が考えられる。

【0004】 今後のリチウムイオン2次電池はより高容量化、ハイパワー化が要求されると考えられ、そのために活性炭は有望な材料であるが、一般の活性炭は吸着速度が遅く、しかも吸着力が強いとそのままでは高性能リチウム2次電池用負極材にはなり得ない。

【0005】 そこで、活性炭を負極材料に用いるための試みがなされている。例えば、特開平10-308209号には、黒鉛化した活性炭を使用したリチウム2次電池が記載されている。

【0006】 同号記載の発明は、面間隔が 0.34nm 以下、見かけ密度が真密度の90%以下、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下の黒鉛化された活性炭を用いることにより、充放電容量が高く、充放電サイクルを繰り返しても負極の剥離の生じないリチウムイオン2次電池を提供するものである。

【0007】 また特開平6-187987号にはコークスに活性炭で使用する賦活処理を施して、高比表面積として、かつX線回折パラメータ002を特定することにより、リチウム吸着量が多く、放電容量が大きい2次電池用負極材料を提供するものである。

【0008】 上記のような負極材料も活性炭を用いて実際に供することのできる材料を提供するものであるが、

電池容量としては 300mAh/g 内にとどまっており、更なる高容量化は困難である。

【0009】 今後、リチウム電池の用途として自動車関連等が有望視されており、より一層の高容量化、ハイパワー化が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような要請に鑑み、本発明者は、鋭意検討した結果、リチウムイオン2次電池用負極材に用いる活性炭において、吸着力を低下させ、吸着速度を速めて、 500mAh/g 以上の高容量を有しかつ放電ロスも少ない、リチウムイオン2次電池用負極材を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため本発明者が提案するのは、灰分含有量が1%以下で、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下のフェノール樹脂、フuran樹脂等の熱硬化性樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 600°C 以上で焼成し、 600°C 以上の水蒸気雰囲気中で窒素ガス吸着における吸着等温線と脱着等温線が同一になるように賦活して得た活性炭を揮発性の酸で処理した後、水で洗浄し、加温し真空乾燥するリチウム電池負極材用活性炭の製造方法である。

【0012】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明の原料としては、フェノール樹脂、フuran樹脂等の熱硬化性樹脂粉末を使用する。

【0013】 または、塊状のこれら樹脂類を焼成して、粉砕して使用することもできる。

【0014】 上記の熱硬化性樹脂は、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下でかつ灰分含有量が1%以下であることが必要である。

【0015】 平均粒径が $50\mu\text{m}$ を越えると、得られる活性炭の吸着能力を速めることができず、電池容量の低下をきたすので好ましくない。

【0016】 また灰分の含有量が1%を越えると、活性炭の吸着能力を強める要因となり、電池容量の低下や放電ロスの増加を生じ好ましくない。

【0017】 上記の熱硬化性樹脂粉末を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で、 600°C 以上の温度範囲で0.5～5時間焼成する。焼成温度が 600°C 未満では、得られる活性炭の強度が十分でなく粉化し易いので好ましくない。

【0018】 次に焼成物は 600°C 以上の温度範囲で水蒸気雰囲気中で0.1～5時間賦活処理を行う。

【0019】 この賦活処理は、得られる活性炭の窒素ガス吸着法による吸着等温線と脱着等温線が同一になるように調節して行うことが重要である。

【0020】 賦活処理温度が 600°C 以下では、この吸着等温線と脱着等温線を同一とすることができない。

【0021】 吸着等温線と脱着等温線が異なる場合には、放電ロスが増加し、好ましくない。

【0022】本発明で賦活処理して得られた活性炭の比表面積は1000m²/g以上であり、かつ、吸着等温線と脱着等温線が同一である。比表面積および吸脱着等温線が上記以外であると放電ロスが増加し好ましくない。

【0023】上記のように賦活処理した活性炭を、次に塩酸等の揮発性の酸で処理した後、水で洗浄し、真空中で150℃～200℃で乾燥処理をする。

【0024】上記のようにして得られた活性炭は、吸着力が低下し、吸、脱着速度が速められており、リチウムイオン2次電池用負極材として用いた場合、高容量であっても、放電ロスも少ない電池を提供することができる。

【0025】

【本発明の効果】本発明によると、リチウムイオン2次電池用負極材に用いる活性炭につき、吸着力を低下させ、吸、脱着能力を速めることができ、500mAh/g以上の高容量で、しかも放電ロスの少ない電池を提供できる。リチウムイオン2次電池は今後、自動車関連等の用途に使用されることを考慮するとより一層の高容量化、ハイパワー化が望まれるもので、本発明は産業上有用なものである。

【0026】

【実施例】

【実施例1】平均粒径30μm、灰分含有量0.05%の市販のフェノール樹脂（商品名：ペルバールR800 鍾紡株製）を窒素ガス雰囲気中、800℃で1時間熱処理して焼成体を得た。次いで、この焼成体を水蒸気中において、1000℃で60分間賦活処理して活性炭を得た。

【0027】この活性炭の窒素ガス吸着法による比表面積は、1800m²/gであり、吸着等温線と脱着等温線は全く同じであった。次にこの活性炭を10%の塩酸で処理した後、蒸留水で十分に洗浄し、200℃で真空乾燥した。

【0028】上記のようにして得られた活性炭を負極材にして電池のモデルセルを組み立て特性を測定した結果、放電容量は800mAh/g、放電ロス50mAh/gであり、高容量で放電ロスの少ない電池を得ることができた。

【0029】

【実施例2】フェノールとホルムアルデヒド水溶液をフェノール/ホルムアルデヒドモル比が1/1.1になるように混合し、さらにアンモニア水を加え、70℃で重合させた後、減圧蒸留で水を除去し、灰分が0.02%のフェノール樹脂を得た。これを120℃でキュアし、1500℃で焼成した後、平均粒径10μmに粉砕した。

【0030】これを水蒸気中、1000℃で90分間賦活処理して、この活性炭の窒素ガス吸着法による比表面積は1100m²/gであり、吸着等温線と脱着等温線は全く同じであった。

【0031】次にこの活性炭を実施例1と同様の後処理を施し、実施例1と同様の方法で電池特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0032】

【比較例】

【比較例1】実施例1におけるフェノール樹脂の平均粒径を100μmとする以外はすべて

実施例1

と同様にして活性炭を得て、さらに同様にして電池特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】

【比較例2】実施例1におけるフェノール樹脂の灰分を2.5%とする以外はすべて実施例1と同様にして活性炭を得、更に同様にして電池特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0034】

【比較例3】実施例1における焼成温度を500℃とする以外はすべて実施例1と同様にして活性炭を得た。しかしながら、この活性炭は強度が低く粉化し易く、電池のモデルセルを組み立てることができなかった。

【0035】

【比較例4】実施例1における賦活の条件を550℃で300分とする以外はすべて実施例1と同様にして活性炭を得て、更に同様にして電池特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	比表面積 (m ² /g)	吸着等温線と脱着等温線の定	放電容量 (mAh/g)	放電ロス (mAh/g)
実施例1	1800	無し	800	50
実施例2	1100	無し	750	40
比較例1	1500	有り	420	150
比較例2	1300	有り	520	210
比較例3	2100	有り	—	—
比較例4	1000	有り	350	180